

**Air dan air limbah – Bagian 78 : Cara uji raksa (Hg)
secara Spektrofotometri Serapan Atom (SSA) –
uap dingin atau *Mercury Analyzer***



© BSN 2011

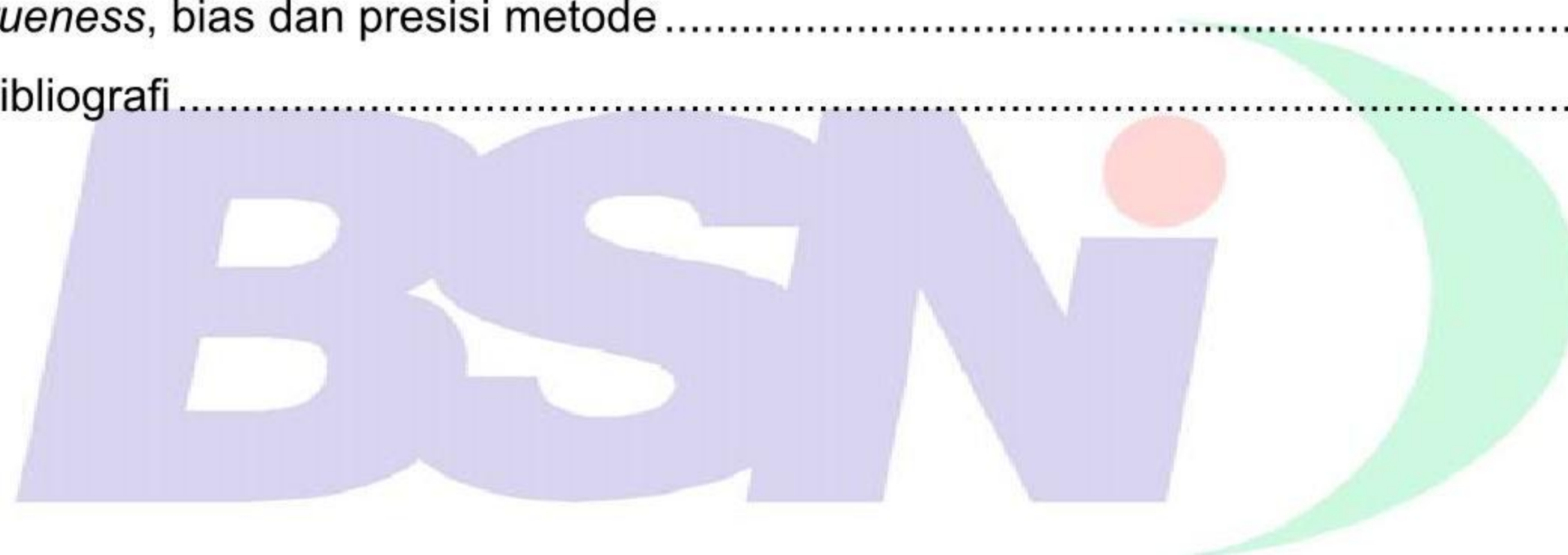
Hak cipta dilindungi undang-undang. Dilarang menyalin atau menggandakan sebagian atau seluruh isi dokumen ini dengan cara dan dalam bentuk apapun dan dilarang mendistribusikan dokumen ini baik secara elektronik maupun tercetak tanpa izin tertulis dari BSN

BSN
Gd. Manggala Wanabakti
Blok IV, Lt. 3,4,7,10.
Telp. +6221-5747043
Fax. +6221-5747045
Email: dokinfo@bsn.go.id
www.bsn.go.id

Diterbitkan di Jakarta

Daftar isi

Daftar isi.....	i
Prakata	ii
1 Ruang lingkup	1
2 Istilah dan definisi.....	1
3 Cara uji.....	2
4 Pengendalian mutu	5
5 Bias dan presisi.....	6
6 Rekomendasi	6
Lampiran A (normatif) Pelaporan.....	7
Lampiran B (informatif) Penanganan raksa	8
Lampiran C (informatif) Verifikasi metode pengujian merkuri (Hg) dengan penentuan <i>trueness</i> , bias dan presisi metode	9
Bibliografi.....	11



Prakata

SNI 6989.78:2011 dengan judul *Air dan air limbah – Bagian 78: Cara uji raksa (Hg) secara Spektrofotometri Serapan Atom (SSA) - uap dingin atau Mercury Analyzer* ini merupakan hasil revisi dari SNI 19-1420-1989, SNI 06-2462-1991 dan SNI 06-2912-1992. Metode pengujian kadar merkuri dalam air dengan alat spektrofotometer serapan atom secara atomasi dingin. SNI ini menggunakan referensi dan merupakan adopsi dari metode standar internasional yaitu *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 21st Edition, editor L.S. Clesceri, A.E. Greenberg, A.D. Eaton, APHA, AWWA and WEF, Washington DC, 2005. SNI ini dikonsensuskan oleh Sub Panitia Teknis 13-03-S1, *Kualitas Air* dari Panitia Teknis 13-03, *Kualitas Lingkungan dan Manajemen Lingkungan* dengan para pihak terkait.

Standar ini telah disepakati dan disetujui dalam rapat konsensus dengan peserta rapat yang mewakili produsen, konsumen, ilmuwan, instansi teknis dan pemerintah terkait pada tanggal 28 – 29 Oktober 2009 di Jakarta. SNI ini telah melalui tahap jajak pendapat pada tanggal 28 Mei 2010 sampai dengan 28 Juli 2010 dan diperpanjang hingga 28 Agustus 2010, dengan hasil akhir disetujui menjadi SNI.

Dengan ditetapkannya SNI 6989.78:2011 ini, maka penerapan SNI 19-1420-1989, SNI 06-2462-1991 dan SNI 06-2912-1992 dinyatakan tidak berlaku lagi. Pemakai SNI agar dapat meneliti validasi SNI yang terkait dengan metode ini, sehingga dapat selalu menggunakan SNI edisi terakhir.

Air dan air limbah – Bagian 78 : Cara uji raksa (Hg) secara Spektrofotometri Serapan Atom (SSA) - uap dingin atau *Mercury Analyzer*

1 Ruang lingkup

Metode ini digunakan untuk penentuan logam raksa (Hg) total dalam air dan air limbah secara Spektrofotometri Serapan Atom (SSA)-uap dingin pada kisaran kadar 1 $\mu\text{g/L}$ sampai dengan 20 $\mu\text{g/L}$.

2 Istilah dan definisi

2.1

air bebas mineral

air yang diperoleh dengan cara penyulingan ataupun proses demineralisasi sehingga diperoleh air dengan konduktifitas lebih kecil dari 1 $\mu\text{S/cm}$

2.2

blind sample

larutan baku dengan kadar analit tertentu yang diperlakukan seperti contoh uji

2.3

kurva kalibrasi

grafik yang menyatakan hubungan kadar larutan kerja dengan hasil pembacaan serapan yang merupakan garis lurus

2.4

larutan blanko

air bebas mineral yang perlakuannya sama dengan contoh uji

2.5

larutan induk logam raksa (Hg)

larutan yang mempunyai kadar logam raksa 1000 mg Hg/L yang digunakan untuk membuat larutan baku dengan kadar yang lebih rendah

2.6

larutan baku logam raksa (Hg)

larutan induk logam raksa yang diencerkan dengan air bebas mineral sampai kadar tertentu

2.7

larutan kerja logam raksa (Hg)

larutan baku logam raksa yang diencerkan, digunakan untuk membuat kurva kalibrasi

2.8

larutan pencuci

larutan yang digunakan untuk mencuci semua peralatan gelas dan plastik

2.9

larutan pengencer

larutan yang digunakan untuk mengencerkan larutan kerja, yang dibuat dengan cara menambahkan asam nitrat pekat ke dalam air bebas mineral sampai $\text{pH} \leq 2$

2.10

spike matrix

contoh uji yang diperkaya dengan larutan baku dengan kadar tertentu

3 Cara uji

3.1 Prinsip

Ion Hg^{2+} akan direduksi oleh Sn^{2+} menjadi Hg. Selanjutnya atom tersebut akan dianalisis kuantitatif secara Spektrofotometri Serapan Atom-uap dingin atau *Mercury Analyzer* pada panjang gelombang 253,7 nm.

3.2 Bahan

- a) air bebas mineral;
- b) asam nitrat (HNO_3) p.a;
- c) larutan induk logam raksa (Hg) 1000 mg/L;

Timbang 0,1354 g HgCl_2 larutkan dalam 75 mL air bebas mineral dan 1 mL HNO_3 pekat. Impitkan hingga 100 mL dengan air bebas mineral (1 mL \approx 1 mg Hg).

CATATAN Larutan induk raksa (Hg) ini dapat menggunakan larutan siap pakai.

- d) larutan baku logam raksa (Hg) 100 mg/L;
Pipet 10 mL larutan induk Hg 1000 mg/L, encerkan dengan air bebas mineral hingga 100 mL dalam labu ukur (1 mL \approx 100 μg Hg).
- e) larutan pengencer HNO_3 0,05 M;
Larutkan 1,5 mL HNO_3 pekat ke dalam 1000 mL air bebas mineral dalam gelas piala.
- f) larutan pencuci HNO_3 5 % (v/v);
Tambahkan 50 mL asam nitrat pekat ke dalam 800 mL air bebas mineral dalam gelas piala 1000 mL, lalu tambahkan air bebas mineral hingga 1000 mL dan homogenkan.
- g) gas argon HP;
- h) larutan kalium permanganat (KMnO_4);
Larutkan 50 g KMnO_4 ke dalam 1 L air bebas mineral;
- i) larutan kalium persulfat
Larutkan 50 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (kalium persulfat) ke dalam 1 L air bebas mineral.
- j) larutan hidroksilamin sulfat-natrium klorida
Larutkan 120 g NaCl dan 120 g hidroksilamin sulfat $[(\text{NH}_2\text{OH})_2\text{H}_2\text{SO}_4]$ ke dalam 1 L air bebas mineral.

CATATAN Hidroksilamin sulfat $[(\text{NH}_2\text{OH})_2\text{H}_2\text{SO}_4]$ dapat diganti dengan 100 g hidroksilamin hidroklorida $[\text{NH}_2\text{OH}.\text{HCl}]$.

- k) larutan timah (II) klorida (SnCl_2);

Larutkan 10 g SnCl_2 dalam air yang sudah ditambah 20 mL HCl pekat kemudian tambahkan air bebas mineral sampai volume 100 mL.

- l) asam sulfat (H_2SO_4) pa;
- m) asam klorida pekat (HCl); dan
- n) bahan penyerap uap air, misalnya silika gel.

3.3 Peralatan

- a) Spektrofotometer Serapan Atom (SSA)-Uap dingin atau *Mercury Analyzer*;
- b) gelas piala 100 mL; 250 mL dan 1000 mL;
- c) pipet volumetrik 1,0 mL; 2,0 mL; 5,0 mL; 10,0 mL; 25,0 mL; 50,0 mL dan 100,0 mL;
- d) labu ukur 50,0 mL dan 100,0 mL;
- e) *Erlenmeyer* 250 mL;
- f) corong gelas;
- g) kaca arloji;
- h) penangas air;
- i) seperangkat alat saring vakum;
- j) saringan membran dengan ukuran pori 0,45 μm ; dan
- k) labu semprot.

3.4 Pengawetan contoh uji

Bila contoh uji tidak dapat segera diuji, maka contoh uji diawetkan sesuai petunjuk di bawah ini:

Wadah	:	Botol plastik (<i>polyethylene</i>) atau botol gelas yang sudah dibilas dengan HNO_3 1:1
Pengawet	:	asamkan dengan HNO_3 hingga pH lebih kecil atau sama dengan 2
Lama Penyimpanan	:	Botol Plastik 14 hari atau botol gelas 30 hari
Kondisi Penyimpanan	:	4 °C \pm 2 °C

3.5 Persiapan pengujian

3.5.1 Pembuatan larutan baku logam raksa 10 mg Hg /L

- a) pipet 10 mL larutan baku raksa 100 mg Hg /L ke dalam labu ukur 100 mL;
- b) tepatkan dengan larutan pengencer sampai tanda tera.

3.5.2 Pembuatan larutan baku logam raksa 1,0 mg Hg/L

- a) pipet 10 mL larutan baku raksa, 10 mg Hg /L ke dalam labu ukur 100 mL;
- b) tepatkan dengan larutan pengencer sampai tanda tera.

3.5.3 Pembuatan larutan baku logam raksa 0,1 mg Hg/L

- a) pipet 10 mL larutan baku raksa 1,0 mg Hg /L ke dalam labu ukur 100 mL;
- b) tepatkan dengan larutan pengencer sampai tanda tera.

3.5.4 Pembuatan larutan kerja raksa

Buat deret larutan kerja dengan 1 (satu) blanko dan minimal 3 (tiga) kadar yang berbeda dalam labu ukur 100,0 mL secara proporsional dan berada pada rentang pengukuran. Larutan kerja ini dibuat setiap akan digunakan.

3.6 Pembuatan kurva kalibrasi dan pengukuran contoh uji

3.6.1 Preparasi larutan kerja raksa dan pembuatan kurva kalibrasi

- masukkan 100 mL blanko dan 3 larutan standar kerja ke dalam masing-masing *Erlenmeyer* 250 mL;
 - tambahkan 5 mL H_2SO_4 pekat dan 2,5 mL HNO_3 pekat kepada masing-masing *Erlenmeyer*;
 - tambahkan 15 mL larutan KMnO_4 dan tunggu sampai 15 menit (bila warna ungu hilang tambahkan lagi KMnO_4 sampai warna ungu tidak hilang);
 - tambahkan 8 mL $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ dan panaskan dalam penangas air selama 2 jam pada suhu 95 °C;
 - dinginkan sampai suhu kamar;
 - tambahkan secukupnya larutan hidroksilamin-NaCl untuk mereduksi kelebihan KMnO_4 ;
 - tambahkan 5 mL SnCl_2 , dan segera diukur serapannya menggunakan Spektrofotometer Serapan Atom uap dingin atau *Mercury Analyzer* yang sudah dioptimalkan sesuai petunjuk alat;
- CATATAN** Penambahan SnCl_2 akan menghasilkan atom Hg^0 yang mudah menguap sehingga harus segera ditutup
- buat kurva kalibrasi dan tentukan persamaan garis lurus nya;
 - jika lineritas kurva kalibrasi (r) lebih kecil dari 0,995 periksa kondisi alat dan ulangi langkah 3.6.1 a) sampai h). Hingga di dapat nilai r lebih besar atau sama dengan 0,995.

3.6.2 Pengukuran contoh uji

Uji kadar raksa (Hg) dengan tahapan sebagai berikut:

- masukkan 100 mL contoh uji atau contoh uji yang sudah diencerkan dan berada dalam rentang pengukuran ke dalam *Erlenmeyer* 250 mL;
- lakukan langkah 3.6.1.b) sampai g).

CATATAN Penanganan limbah merkuri baik dari hasil pengukuran maupun limbah dari sisa standar larutan kerja yang tidak terpakai dapat dilihat pada Lampiran B (informatif).

3.7 Perhitungan

Kadar logam raksa (Hg)

$$\text{Hg } (\mu\text{g/L}) = C \times \text{fp} \quad (1)$$

Keterangan:

C adalah kadar raksa (Hg) yang didapat hasil pengukuran, dinyatakan dalam mikrogram per liter ($\mu\text{g/L}$);

fp adalah faktor pengenceran.

4 Pengendalian mutu

- a) Gunakan bahan kimia berkualitas murni (pa).
- b) Gunakan alat gelas bebas kontaminasi.
- c) Gunakan alat ukur yang terkalibrasi.
- d) Dikerjakan oleh analis yang kompeten.
- e) Lakukan analisis dalam jangka waktu yang tidak melampaui waktu penyimpanan maksimum.
- f) Lakukan *Instrument Performance Check (IPC)* dengan maksimum deviasi sebesar 10%.
- g) Perhitungan koefisien korelasi (r) lebih besar atau sama dengan 0,995 dengan intersepsi lebih kecil atau sama dengan batas deteksi.
- h) Lakukan analisis blanko dengan frekuensi 5 % - 10 % per *batch* atau satu jika jumlah contoh uji kurang dari 10.
- i) Lakukan analisis duplo dengan frekuensi 5 % - 10 % per *batch* atau satu jika jumlah contoh uji kurang dari 10. Jika *Deviasi Persen Relatif (RPD)* sama dengan 20 % maka dilakukan pengukuran ketiga.

Persen RPD

$$\%RPD = \frac{|\text{hasil pengukuran} - \text{duplikat pengukuran}|}{(\text{hasil pengukuran} + \text{duplikat pengukuran})/2} \times 100\% \quad (2)$$

- j) Lakukan kontrol akurasi dengan *spike matrix* atau salah satu standar kerja dengan frekuensi 5 % - 10 % per *batch* atau satu jika jumlah contoh uji kurang dari 10. Kisaran persen temu balik untuk *spike matrix* adalah 70 % -130 % dan untuk standar kerja 85 % - 115 %.

Persen temu balik (% *recovery*, %R)

$$\% R = \frac{A - B \times 100\%}{C} \quad (3)$$

Keterangan:

- A adalah kadar contoh uji yang di *spike*, dinyatakan dalam miligram per liter (mg/L);
- B adalah kadar contoh uji yang tidak di *spike*, dinyatakan dalam miligram per liter (mg/L);
- C adalah kadar standar yang di-*spike*-an (*target value*), dinyatakan dalam miligram per liter (mg/L).

5 Bias dan presisi

Standar ini telah melalui uji coba oleh satu laboratorium dan satu analis dengan memperlakukan bahan acuan standar (CRM) sebagaimana contoh uji dan diperoleh hasil, sebagai berikut:

- a) Spektrofotometri Serapan Atom – uap dingin
dengan nilai sertifikat ($13,0 \pm 0,953$) $\mu\text{g Hg/L}$, diperoleh kadar rerata hasil pengujian 11,01 $\mu\text{g Hg/L}$, dengan tingkat presisi (% RSD) 4,14% dan akurasi (bias metode) -15,3 %.
- b) *mercury analyzer*
dengan nilai sertifikat ($8,83 \pm 0,222$) $\mu\text{g Hg/L}$, diperoleh kadar rerata hasil pengujian 8,852 $\mu\text{g Hg/L}$, dengan tingkat presisi (% RSD) 0,451% dan akurasi (bias metode) 0,25 %.

6 Rekomendasi

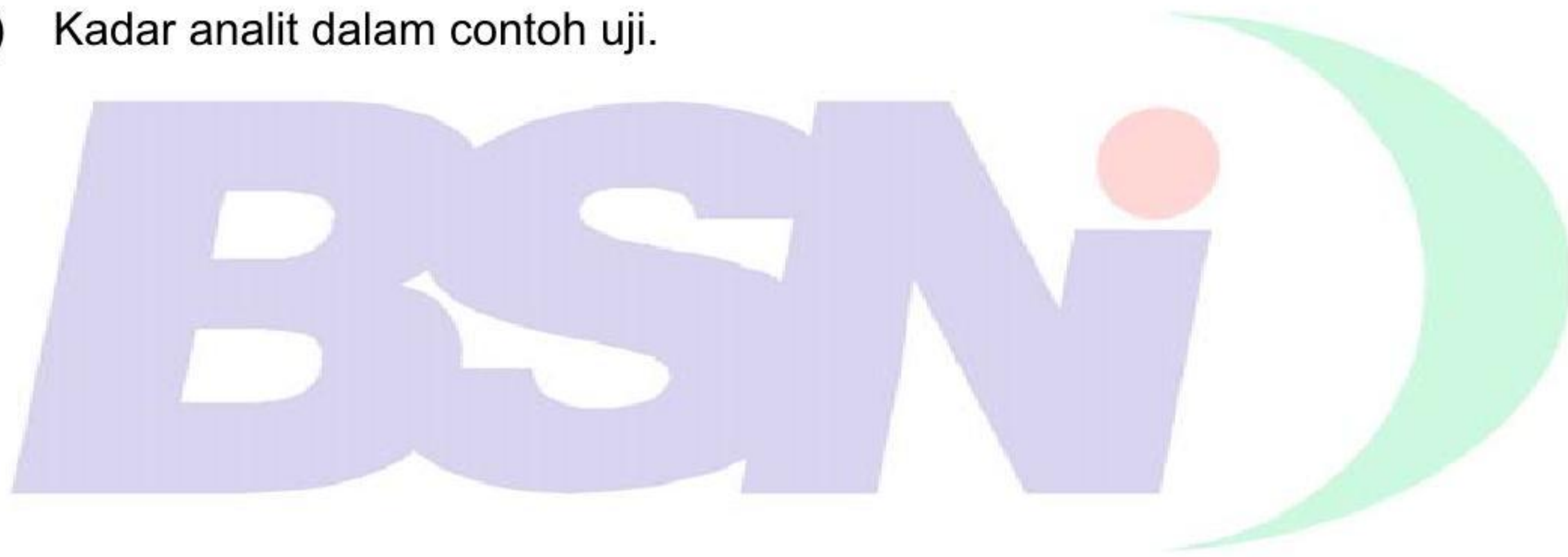
- a) Lakukan analisis *blind sample*.
- b) Buat kurva kendali (*control chart*) untuk akurasi dan presisi analisis.



Lampiran A
(normatif)
Pelaporan

Catat pada buku kerja hal-hal sebagai berikut:

- 1) Nama analis.
- 2) Tanggal analisis.
- 3) Rekaman hasil pengukuran duplo.
- 4) Rekaman kurva kalibrasi.
- 5) Nomor contoh uji.
- 6) Tanggal penerimaan contoh uji.
- 7) Rekaman hasil perhitungan.
- 8) Hasil pengukuran persen *spike matrix* atau standar kerja dan CRM atau *blind sample* (bila dilakukan).
- 9) Kadar analit dalam contoh uji.



Lampiran B
(informatif)
Penanganan raksa

B.1 Merkuri klorida (HgCl_2)

Bahan dapat meledak akibat pemanasan atau bila kontak dengan logam alkali, asetilen, ammonia dan asam oksalat.

Hindari kontak dengan kulit, karena dapat teradsorpsi ke dalam tubuh lewat kulit. Penanganan bahan dengan sarung tangan (*gloves*) agar tidak kontak dengan kulit. Hindari pemanasan karena akan terurai menjadi uap Hg yang berbahaya (toksik). Hati-hati dalam pengadukan dan hindari benturan agar tidak meledak. Simpan di tempat yang dingin, jauhkan dari zat reduktor, asam anorganik dan air. Alat pelindung pernafasan adalah filter debu dan dalam keadaan darurat adalah alat pernafasan dengan tekanan udara positif atau SCBA. *Glove* yang sesuai untuk pelindung kulit adalah bahan dari butil, *neoprane*, nitril dan PVC.

B.2 Untuk sisa larutan standar raksa kumpulkan dalam wadah khusus yang terbuat dari *polyethylene* atau gelas dan simpan pada suhu kamar, untuk proses penanganan lebih lanjut.

B.3 Di dalam alat Spektrofotometer Serapan Atom (SSA)-uap dingin atau *mercury analyzer* harus dilengkapi dengan botol pencuci gas yang mengandung 0,25 % iodine dalam larutan KI 3 %

Lampiran C
(informatif)
Verifikasi metode pengujian merkuri (Hg)
dengan penentuan *trueness*, bias dan presisi metode

Hasil verifikasi Cara uji raksa (Hg) secara Spektrofotometri Serapan Atom (SSA)-uap dingin atau *Mercury Analyzer* dengan penentuan *trueness*, bias dan presisi metode menggunakan larutan *Certified Reference Material* (CRM) raksa (Hg) adalah sebagai berikut:

C.1 Penentuan *trueness*, bias dan presisi metode Secara Spektrofotometri Serapan Atom – uap dingin

Tabel C.1.1 Informasi raksa (Hg) dalam CRM

Informasi <i>Certificate of Analysis Total Cyanide</i> (CN)	
<i>Traceable to</i>	: NIST SRM 3133 LOT 061204
<i>Assigned (gravimetric) Value</i>	: 13,2 ± 0,0700 µg/L
<i>Certified value</i>	: 13,0 ± 0,953 µg/L
<i>Standard deviation</i>	: 1,62 µg/L
<i>Acceptance limits</i>	: 8,12 µg/L – 17,9 µg/L
<i>Matrix water</i>	: 5% <i>nitric acid</i>

Berdasarkan informasi Tabel tersebut, maka CRM dianalisis sebagaimana contoh uji dan diperoleh hasil seperti dibawah ini:

Tabel C.1.2 Hasil pengujian raksa (Hg) dalam CRM

Pengulangan	Hasil (µg/L)	Trueness (%R)	%Bias Metode
1	11,40	87,7	-12,3
2	10,40	80,0	-20,0
3	10,80	83,1	-16,9
4	11,70	90,0	-10,0
5	11,20	86,2	-13,8
6	11,00	84,6	-15,4
7	10,60	81,5	-18,5
Rerata	11,01	84,7	-15,3
Simpangan baku	0,46	<i>Sumber: PT. Sucofindo – Cibitung</i>	
Presisi metode (%RSD)	4,14		

Tabel C.1.3 Batas keberterimaan %RSD dan %R untuk penentuan bias dan presisi metode

Persyaratan	Hasil	Kesimpulan
1) Presisi metode (%RSD ≈ 22%)	4,14%	Memenuhi
2) Akurasi metode (%R ≈ 70% - 125%)	84,7%	Memenuhi
3) Bias metode	-15,3%	Memenuhi

C.2 Penentuan *trueness*, bias dan presisi metode *mercury analyzer*

Tabel C.2.1 Informasi raksa (Hg) dalam CRM

Informasi <i>Certificate of Analysis Total Cyanide (CN)</i>	
<i>Traceable to</i>	: NIST SRM 3133
<i>Assigned (gravimetric) Value</i>	: $8,93 \pm 0,0450 \mu\text{g/L}$
<i>Certified value</i>	: $8,83 \pm 0,222 \mu\text{g/L}$
<i>Coverage factor</i>	: $1,96 \mu\text{g/L}$
<i>Standard deviation</i>	: $1,11 \mu\text{g/L}$
<i>Acceptance limits</i>	: $5,50 \mu\text{g/L} - 12,1 \mu\text{g/L}$

Berdasarkan informasi Tabel tersebut, maka CRM dianalisis sebagaimana sampel dan diperoleh hasil seperti dibawah ini:

Tabel C.2.2 Hasil pengujian raksa (Hg) dalam CRM

Pengulangan	Hasil ($\mu\text{g/L}$)	Trueness (%R)	%Bias Metode
1	8,868	100,43	0,43
2	8,830	100,00	0,00
3	8,781	99,45	-0,55
4	8,880	100,57	0,57
5	8,870	100,45	0,45
6	8,833	100,03	0,03
7	8,900	100,79	0,79
Rerata	8,852	100,25	0,25
Simpangan baku	0,040	Sumber: PT. ALS – Indonesia	
Presisi metode (%RSD)	0,451		

Tabel C.2.3 Batas keberterimaan %RSD dan %R untuk penentuan bias dan presisi metode

Persyaratan	Hasil	Kesimpulan
1) Presisi metode (%RSD \approx 22%)	0,451%	Memenuhi
2) Akurasi metode (%R \approx 70% - 125%)	100,25%	Memenuhi
3) Bias metode	0,25%	Memenuhi

Bibliografi

Standard Methods, Examination of Water and Wastewater 21st Edition, 2005, Method 3112
ASTM D 3223, "Standard test method for total mercury in water"













BADAN STANDARDISASI NASIONAL - BSN
Gedung Manggala Wanabakti Blok IV Lt. 3,4,7,10
Jl. Jend. Gatot Subroto, Senayan Jakarta 10270
Telp: 021- 574 7043; Faks: 021- 5747045; e-mail : bsn@bsn.go.id